PEARSON, J.

FILED
2012 SEP 30 AFFIC: ng

UNITED STATES DISTRICT OF COURT NORTHERN DISTRICT OF CHIC EASTERN DIVISION

AZZAM AHMED,	)	
	)	CASE NO. 1:09CV00624
Petitioner,	)	
	)	JUDGE BENITA Y. PEARSON
ν.	)	
	)	ORDER ADOPTING, IN PART, AND
RICHARD HALL,	)	DENYING, IN PART, THE
	)	MAGISTRATE JUDGE'S REPORT AND
Respondent.	)	RECOMMENDATION AND
	)	GRANTING THE PETITION FOR
	)	HABEAS CORPUS (Resolving ECF Nos.
	)	<u>1</u> and <u>15</u> )

## I. Introduction

Before the Court is the Report and Recommendation (ECF No. 15) filed by Magistrate

Judge James S. Gallas recommending that the Court deny Petitioner Azzam Ahmed's Petition for

Writ of Habeas Corpus (ECF No. 1) in its entirety. Ahmed has filed objections. ECF No. 18.

After reviewing the parties' written submissions, the State court's record, and applicable case

law, the Court concludes that the requested writ should be granted with respect to Ground Three–

Ahmed's claim of Misjoinder and Jury Bias. On all other issues, the Court adopts the Magistrate

Judge Report and Recommendation. The Court's reasoning is provided below.

## II. Standard of Review

The standard of review used by the Court in examining a Report and Recommendation is set forth in 28 U.S.C. § 636. The Court "shall make a *de novo* determination of those portions of the report or specified proposed findings or recommendations to which objection is made." *Id.* §

<u>636(b)(1)(C)</u>. The Court "may accept, reject or modify, in whole or in part, the findings or recommendations made by the magistrate judge." <u>Id.</u>

Habeas review is governed by Chapter 153 of the Antiterrorism and Effective Death Penalty Act ("AEDPA") of 1996. Under the AEDPA,

- (d) An application for writ of habeas corpus on behalf of a person in custody pursuant to the judgment of a State court shall not be granted with respect to any claim that was adjudicated on the merits in State court proceedings unless the adjudication of the claim-
- (1) resulted in a decision that was contrary to, or involved an unreasonable application of, clearly established Federal law, as determined by the Supreme Court of the United States;

or

- (2) resulted in a decision that was based on an unreasonable determination of the facts in light of the evidence presented in the State court proceeding.
- (e)(1) In a proceeding instituted by an application for a writ of habeas corpus by a person in custody pursuant to the judgment of a State court, a determination of a factual issue made by a State court shall be presumed to be correct. The applicant shall have the burden of rebutting the presumption of correctness by clear and convincing evidence.

#### 28 U.S.C. § 2254.

Fairly recently, the United States Supreme Court interpreted the AEDPA provisions regarding a State court decision that is "contrary to" or an "unreasonable application of" clearly established federal law. *See Williams v. Taylor*, 529 U.S. 362, 120 S. Ct. 1495, 146 L. Ed. 2d 389 (2000). In *Williams*, the Court determined that under the "contrary to" clause, a federal habeas court may grant a writ of habeas corpus if the State court arrives at a conclusion opposite to that reached by the Supreme Court on a question of law, or if the State court decides a case differently than the Supreme Court on a set of materially indistinguishable facts. *Id.* at 405. Under this standard, an unreasonable application is an objectively unreasonable application of the

federal law set forth in decisions of the United States Supreme Court. A State court's ruling violates the "unreasonable application" clause "if the [S]tate court identifies the correct governing legal rule from [the Supreme] Court's cases but unreasonably applies it to the facts of the particular state prisoner's case." *Id.* at 407. An unreasonable application can also occur when "the [S]tate court either unreasonably extends a legal principle from [Supreme Court] precedent to a new context where it should not apply or unreasonably refuses to extend that principle to a new context where it should apply." *Id.* Unreasonableness is an objective standard; that another court has applied the law in the same manner is not dispositive. *Id.* at 409-10. "Unreasonable" is distinct from "incorrect;" even if a State court incorrectly applies a rule of law, that error will not warrant habeas relief unless the application was objectively unreasonable. *Mitchell v. Esparza*, 540 U.S. 12, 18, 124 S. Ct. 7, 157 L. Ed. 2d 263 (2003).

Even when the State court decision does not specifically cite to relevant federal case law, the deferential AEDPA review standard applies. *Early v. Packer*, 537 U.S. 3, 8, 123 S. Ct. 362, 154 L. Ed. 2d 263 (2002) (holding that the State court is not required to cite United States Supreme Court cases, or even be aware of them, to be entitled to AEDPA deference, "so long as neither the reasoning nor the result of the state-court decision contradicts them"). The deferential standard of the AEDPA does not apply, however, when the State court has not adjudicated the merits of the particular claim. *Clinkscale v. Carter*, 375 F.3d 430, 436 (6th Cir. 2004) (citing *Maples v. Stegall*, 340 F.3d 433, 436 (6th Cir. 2003) ("Where as here, the [S]tate court did not assess the merits of a claim properly raised in a habeas petition, the deference due under AEDPA

does not apply.") (citing *Wiggins v. Smith*, 539 U.S. 510, 537-38 (2003)). In that instance, the claim is reviewed *de novo*. *Id*.

To the extent that a habeas petitioner challenges the factual findings of the State court, § 2254(e)(1) provides that the "determination of a factual issue by a State court shall be presumed to be correct" and that "[t]he [petitioner] shall have the burden of rebutting the presumption of correctness by clear and convincing evidence."

The Court applies these standards below.

## III. Background

Ahmed, a licensed obstetrician and gynecologist, was charged with fifty-three offenses involving thirty-seven patients: twenty-seven counts of sexual imposition, twenty-four counts of sexual battery, and two counts of rape. ECF No. 8 at 2. The case proceeded to trial in January of 2004, with the prosecution dismissing three counts of sexual imposition during trial. On February 11, 2004, the jury convicted Ahmed of eleven counts of sexual imposition, two sexual battery counts, two rape counts, and five counts of sexual battery. On February 18, 2004, he was sentenced to consecutive terms totaling forty-five (45) years of incarceration and later resentenced, on May 23, 2006, to the same aggregate term. ECF No. 15 at 1. Continuing to the present, Ahmed, through counsel, has engaged in numerous State and federal procedures to overturn these convictions or to reduce his sentence. Through counsel, Ahmed timely filed the instant petition.

On March 21, 2009, with the assistance of counsel, Ahmed filed a petition under <u>28</u> <u>U.S.C. §2254</u> for habeas corpus review, alleging eight grounds for relief. <u>ECF No. 1</u>. The matter

was referred to Magistrate Judge James S. Gallas (now retired) who issued a report recommending that Ahmed's petition be denied and dismissed in its entirety. <u>ECF No. 15</u>. Ahmed timely filed objections. <u>ECF No. 18</u>. The Court discusses each of Ahmed's objections below.

### IV. <u>Discussion</u>

### A. Ground One<sup>1</sup> – Restriction of Cross-Examination

In Ground One, Ahmed alleges that the State trial court's rulings prevented him from informing the jury that several of the complaining witnesses in the criminal trial were former patients whom had filed civil lawsuits against Ahmed for monetary damages. <u>ECF No. 15 at 4.</u>

The Magistrate Judge rejected this claim on the basis that it had not been "fairly presented" to the State courts and, therefore, was procedurally defaulted. <u>ECF No. 15 at 4-10</u>. Ahmed submits that this determination is in error. <u>ECF No. 18 at 4-8</u>. The Court disagrees.

The Magistrate Judge correctly determined that the instant claim was not raised in the State appellate courts. The Magistrate Judge noted that, while Ahmed points the Court to his seventh assignment of error on direct appeal as proof that the instant claim was presented to the State Appellate Court, the seventh assignment of error was related to, but not the same as Ground One presented in the instant petition. Ahmed's seventh assignment of error contained numerous challenges to the trial court's rulings, all of which alleged instances of bias in the trial court without any reliance upon the United States Constitution. ECF No. 15 at 6. Additionally, Ahmed's appeal to the Supreme Court of Ohio did not mention witness bias. ECF Nos. 15 at 7;

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> The use of "Grounds" in this writing refers to the "Grounds for Petition" Ahmed relied upon in his petition and the subsequent related pleadings.

<u>8-1 at 443-44</u>. The Magistrate Judge concluded that Ahmed's vague allegations to the State Supreme Court did not constitute "fair presentation" [to the State court] of inability to disclose to the jury that the witness held a potential financial interest in the matter." ECF No. 15 at 7.

Minimally, Ahmed failed to present the legal underpinnings of Ground One to the Ohio Court of Appeals. Although Ahmed arguably presented his "Ground One" claim to the Ohio Supreme Court in terms of constitutional law, he did not present it in that way during his direct appeal. *See Castille v. Peoples*, 489 U.S. 346, 351 (1989) (presentation of an issue for the first time on discretionary review to the State Supreme Court does not fulfill the requirement of "fair representation."). Ahmed's objection to Ground One is, therefore, overruled.

#### B. Ground Two – Prosecutorial Misconduct

In Ground Two, Ahmed contends that the State engaged in prosecutorial misconduct by offering testimony of a witness, Stacey Peck-Dunsman, that it knew to be false and by attempting to inject into the trial evidence related to that false testimony. Although Ahmed contends that the Magistrate Judge correctly concluded that the prosecutor had indeed engaged in misconduct, he avers that the Magistrate Judge incorrectly concluded that Ahmed is not entitled to relief because the conduct was not flagrant. ECF No. 18 at 8-9.

As the Report and Recommendation recites, the test for determining whether the prosecutor's conduct was sufficiently flagrant to warrant relief is set forth in *Irick v. Bell*, 565 F.3d 315, 324 (6th Cir. 2009), which focuses on four factors:

- (1) whether the evidence against the defendant was strong; (2) whether the conduct of the prosecution tended to mislead the jury or prejudice the defendant;
- (3) whether the conduct or remarks were isolated or extensive; and (4) whether the remarks were made deliberately or accidentally.

*Id*.

In applying that test to the instant case, the Magistrate Judge concluded that the conduct was not an isolated occurrence and that the remarks were made deliberately, which are both findings in favor of a flagrancy finding. ECF No. 15 at 17-18. While the Magistrate Judge also reasoned that the evidence against Ahmed was not strong based upon Ahmed's high acquittal rate, he ultimately concluded that the comments were not flagrant in light of his conclusion that the conduct neither misled the jury nor prejudiced Ahmed. ECF No. 15 at 17-18.

Ahmed takes issue with the Magistrate Judge's determination that Ahmed was not prejudiced and that the Magistrate Judge reached this conclusion by pointing to Ahmed's high acquittal rate. Ahmed states:

The logical problem with this argument is self-evident: it assumes that because the jury acquitted Petitioner Ahmed of some of the counts, it could not have been misled or prejudiced, ignoring the possibility that had the prosecutor not knowingly presented false testimony, the jury might have acquitted Petitioner Ahmed on all of the counts.

### ECF No. 18 at 9-10.

Ahmed mischaracterizes the Magistrate Judge's findings. The Magistrate Judge concluded that Ahmed was not prejudiced by the alleged misconduct, *i.e.* the "false testimony" and related comments concerning witness Stacey Peck-Dunsman, primarily because Defense counsel was able to present testimony that mitigated the misconduct. *See Slagle v. Bagley*, 457

F.3d 501, 524 (6th Cir. 2006) (finding conduct was minimally prejudicial, when Defense counsel helped to mitigate the prejudice by objecting to comments). The Magistrate Judge stressed the

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> ECF No. 15 at 18.

high acquittal rate to indicate the possibility that the State's misconduct actually helped the

Defense and did not hurt Ahmed as he alleges. *See United States v. Mongham*, 356 Fed. Appx.

831, 837 (6th Cir. 2009) (finding that the prosecutor's remarks did not mislead or prejudice the defendant, while considering the fact that the defendant was acquitted of a charge). The State Appellate Court noted the same, stating "that any prejudice that would ordinarily be associated with such a misrepresentation was effectively cured by the defense's rebuttal witnesses [and] the State's reliance on Peck-Dunsman's testimony as corroborating evidence . . . undermined the integrity of its case to the jury. Thus, the prosecutor's misconduct may have actually assisted the defense . . . ." ECF No. 8-1 at 401.

The Court finds unavailing Ahmed's argument that the Magistrate Judge's finding ignores the possibility that, had the prosecutor not engaged in the alleged misconduct, the jury might have acquitted Ahmed of all counts. Such a possibility is not supported by the record. The evidence in support of the charges on which Ahmed was convicted was strong.<sup>3</sup>

Furthermore, Peck-Dunsman was one of fifty seven witnesses. Her testimony about the way Ahmed assaulted her breasts was consistent with that of six other witnesses who testified to being sexually assaulted by Ahmed. Similarly, her testimony of sexual assault with a vaginal probe was similar to that of another witness as well. ECF No. 8-1 at 318-20. Without weighing

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> The Court does not approve of the Magistrate Judge's use of Ahmed's acquittal rate to judge the weight or sufficiency of the evidence. <u>ECF No. 15 at 17</u>. It is well established that it is not appropriate to rely upon an acquittal rate when analyzing the "whether the evidence against the defendant was strong" factor. Rather, the Court is tasked with analyzing the evidence that establishes a Petitioner's guilt, *i.e.* evidence supporting the charges petitioner was found guilty of. An acquittal rate does not necessarily speak to this objective. *See <u>Hawkins v. Coyle</u>*, 547 <u>F.3d 540, 553 (6th Cir. 2008)</u> (applying the same standard given above and analyzing whether the overall case establishing Petitioner's guilt was strong).

the evidence or judging the credibility of the witnesses, the record shows that Ahmed has not met his burden of demonstrating that the "prosecutor's misconduct was so flagrant and egregious as to render the entire trial fundamentally unfair." *See Johnson v. Bagley*, 544 F.3d 592, 597 (6th Cir. 2008). His objection is, therefore, overruled.

## C. Ground Three – Failure to Sever ("Misjoinder") and Jury Bias

In Ground Three, Ahmed contends that "[t]he failure to sever charges of the indictment against [him] violated his rights to a fair trial, as protected by the Due Process Clause of the Fourteenth Amendment." ECF No. 1 at 6.

In support of his ground for relief, Ahmed presents an underlying claim of jury bias. He contends that the large number of charges vitiated the presumption of innocence to which he was entitled and created a presumption of guilt in the minds of the jurors, as evidenced by the jurors' answers given during *voir dire*. ECF Nos. 1 at 6; 12 at 25; 18 at 12.

Ahmed's brief on direct appeal to the State court highlights portions of the trial transcript illustrating that "[n]umerous prospective jurors volunteered that they believed that the sheer volume of the counts alleged against [Ahmed] indicated to them that he was most likely guilty, of at least some of the counts." ECF No. 8-1 at 188. Of special significance, is Ahmed's allegation that "[t]wo of these individuals [Jurors JZ and UR] wound up serving as jurors after the trial court refused to remove them for cause." ECF No. 8-1 at 188.

After conducting a *de novo* review of Ground Three,<sup>4</sup> the Magistrate Judge concluded that

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Respondent concedes that the State court decision did not address Ahmed's claim that two of the jurors, who were eventually seated, were biased against him:

The state court decision did not address Ahmed's claim that two of the jurors who

Ahmed was not entitled to habeas relief, and drew support for this conclusion upon findings that (1) those members of the panel who harbored reservations on their ability to remain impartial, were removed for cause, and (2) "[t]he two jurors who were seated over [Ahmed's] objections stated that despite their concerns, they were able to be fair and impartial and follow the Court's instructions." ECF No. 15 at 20.

Ahmed contends that the Magistrate Judge erred in his consideration of this claim.<sup>5</sup> ECF

No. 18 at 11-14. The Court agrees.

# 1. Law Relative to Jury Bias

Pursuant to the Sixth and Fourteenth Amendments, a criminal defendant is guaranteed the right to an impartial and unbiased jury. *Morgan v. Illinois*, 504 U.S. 719, 727, 119 L. Ed. 2d 492, 112 S. Ct. 2222 (1992). And "[v]oir dire plays a critical function in assuring the criminal

were eventually seated were biased against him as a result of the number of counts that were joined together. However, rather than being evaluated under the standard of whether joinder was proper, Ahmed's claim would best be addressed as one alleging juror bias.

#### ECF No. 8 at 35.

The Magistrate Judge also evaluated Ahmed's underlying claim of jury bias by examining whether Ahmed had established that a presumption of juror prejudice arose as a result of the trial court's decision to not sever the indictments. *See Skilling v. United States*, 130 S. Ct. 2896 (2010) (determining whether defendant's Sixth Amendment right to trial by an impartial jury was violated under theory that a presumption of juror prejudice arose). The Magistrate Judge concluded that Ahmed failed to meet the presumption of prejudice burden given that Ahmed was acquitted of most of the charges. *See Skilling*, 130 S. Ct. at 2896 (finding that the factor of partial acquittal was "of prime significance" in refuting a presumption of juror bias). Ahmed contends, however, that his jury bias claim is not based upon an argument of presumed prejudice, but rather actual prejudice. ECF No. 18 at 12. Thus, the Court declines to address the presumption of prejudice issue.

は、好ましくはBET法による比表面積(以下、単に比表面積と云う)が50~400m²/gのフュームドシリカを原粉末として用いたものである。この比表面積のフュームドシリカを用いることによりアニオン源化合物に対して高い吸着量を有する表面改質シリカ微粉末を得ることができる。

本発明の表面改質シリカ微粉末は、活性基を有するアミノ基含有処理剤、例えば、アミノ基と共に加水分解性基もしくはシラノール基を有し、好ましくは、R1n・R2SiY(3-n)の一般式[1]で示されるオルガノシランによって表面処理したものである。このようなアミノ基含有処理剤を用いることにより、シリカ微粉末と表面処理剤との加水分解縮合反応が進行し、表面にアミノ基を有する表面改質シリカ微粉末を好適に得ることができる。このアミノ基はシリカ表面のケイ素原子と化学的に結合しているために遊離し難く、経時変化などを起こし難い。なお、アミノ基含有表面処理剤を2種類以上用いることによって異なった反応性を有するアミノ基を表面に導入することができる。反応性の異なるアミノ基を導入することにより、1種類のアミノ基含有表面処理剤で処理した場合よりもアニオン源化合物に対する反応性が広がり、より多くの種類のアニオン源化合物に対応することができる。

また、本発明の表面改質シリカ微粉末は、アミノ基含有シラン化合物によって表面処理され、シリカ表面に一定水準量以上のアミノ基が導入されているので、スラリー濃度が高くても粘性の低いシリカスラリーを得ることができる。

すなわち、本発明は以下の構成からなる表面改質シリカ微粉末およびその 用途に関するものである。

- (1) 表面処理したシリカ微粉末のアニオン源化合物の吸着量が、表面処理 前の吸着量の150%以上であることを特徴とする表面改質シリカ微粉末。
- 25 (2) アニオン源化合物であるスルホン酸塩、またはカルボン酸塩の吸着量が表面処理前の吸着量の150%以上である上記(1)の表面改質シリカ微粉

末。

10

15

20

(3) アニオン源化合物であるベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量がシリカ微粉末に対する添加量の15%以上である上記(1)の表面改質シリカ微粉体。

- 5 (4) アミノ基含有処理剤によって表面処理されたシリカ微粉末であって、 表面処理後の窒素含有量が0.3~1.0%、ベンゼンスルホン酸ナトリウム の吸着量が15~60%である上記(1)の表面改質シリカ微粉体。
  - (5)ケイ素原子に結合した加水分解性基ないしシラノール基と、1個以上のアミノ基とを有する有機ケイ素化合物からなるアミノ基含有処理剤によって表面処理することにより、アニオン源化合物の吸着量を表面処理前の150%以上に高めた上記(1)~(4)の何れかに記載する表面改質シリカ微粉末。
  - (6) アミノ基含有処理剤が、 $(R1)_n\cdot(R2)SiY_{(3-n)}$  (式中、R1 は一価炭化水素基、R2 はアミノ基を1 個以上有する炭化水素基、Y は加水分解性基もしくは水酸基、n は 0 、 1 または 2 )の一般式 [1] で示されるオルガノシランによって表面処理された上記 (5) の表面改質シリカ微粉末。
  - (7)シリカ微粉末100gに対し、式[1]で示される1種または2種以上のオルガノシランを10mmol以上用い、乾式下で表面改質した上記(6)の表面改質シリカ微粉末。
  - (8)シリカ微粉末がBET法による比表面積50~400m²/g のフュームドシリカである上記(1)~(7)の何れかに記載する表面改質シリカ微粉末。
    - (9)親水性であって印刷材のインク受容層材料として用いられる上記(1) ~(8)の何れかに記載する表面改質シリカ微粉末。
- (10) ニオン源化合物の吸着量が表面処理前の吸着量の150%以上、 BET比、面積200~400m²/g、窒素含有量0.3~1.0%の上記(1) のシリカ微粉末からなるシリカスラリーであって、pH3~6および15~ 30%のシリカ濃度下で、1~50mPa·s の粘性を有する低粘性シリカスラ

リー。

25

(11)上記(1)~(10)の何れかに記載する表面改質シリカ微粉末5~3 0%を含有したことを特徴とするインク受容層形成材料。

(12)上記(11)のインク受容層形成材料からなる液を塗布したことを特徴 とするインクジェット用印刷材。

# [本発明を実施するための最良の態様]

以下、本発明を実施形態に基づいて詳細に説明する。なお、%は特に示さない限りwt%である。

- 10 本発明の表面改質シリカ微粉末は、表面処理したシリカ微粉末のアニオン源化合物の吸着量が表面処理前の吸着量の150%以上であることを特徴とするものである。アニオン源化合物とはシリカ微粉末表面に導入されたアミノ基などに結合するアニオン性基を有する化合物であり、例えば、スルホン酸塩またはカルボン酸塩などである。具体的には、スルホン酸塩としては、
- 15 p-トルエンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、1-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2,6-ナフタレンジスルホン酸二ナトリウムなどのトルエンスルホン酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩を用いることができる。カルボン酸塩としては、安息香酸ナトリウム、p-メチル安息香酸ナトリウム、
- 20 1-ナフタレンカルボン酸塩ナトリウム、2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムなどの安息香酸塩、ナフタレンカルボン酸塩を用いることができる。

本発明の表面改質シリカ微粉末はこのアニオン源化合物の吸着量を指標として表面改質の程度を示したものであり、表面処理しない原粉末よりもアニオン源化合物に対する吸着量が大きく、具体的には、アニオン源化合物に対する表面処理前の原粉末の吸着量に対して表面処理後の吸着量が150%以上のものである。本発明の表面改質シリカ微粉末はこのような高い吸着能を

有することにより、インク受容層等に配合したときにインクの滲みを効果的 に防止することができる。なお、この吸着量が150%未満では表面改質の 程度が不十分であり、インクの滲み等を十分に防止することができない。

アニオン源化合物の吸着量の一例として、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が挙げられる。本発明の表面改質シリカ微粉末の一例は、このベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が基準量のシリカ微粉末に対する添加量の15%以上のものである。すなわち、具体例として、表面処理したシリカ微粉末2gにベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(2.5mmol/g)100mlを添加したときに、その15%以上を吸着するシリカ微粉末であり、これは一般には、表面処理前の吸着量に対して表面処理後の吸着量が概ね150%以上である。ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が15%未満のものは、これをインク受容層に配合したときに、インクの滲み等を十分に防止することができない。

10

15

20

25

なお、アニオン源化合物の吸着量は、吸着前と吸着後のアニオン源化合物 水溶液中に含まれるアニオン源化合物の量を測定することによって求めるこ とができる。具体的には、例えば、アニオン源化合物水溶液に一定量のシリ 力微粉末を加えて撹拌し、分散させて一定時間後にシリカ微粉末を取り除き、 シリカ微粉末を加える前とシリカ微粉末を取り除いた後の水溶液に含まれる アニオン源化合物の濃度を分光光度計などによって測定し、その濃度差によ ってシリカ微粉末のアニオン源化合物吸着量を求めることができる。

本発明の表面改質シリカ微粉末は、BET法による比表面積が $50m^2/g$  以上、好ましくは $200m^2/g$  以上、より好ましくは $250m^2/g$  のものである。この比表面積が $50m^2/g$  未満であると表面処理の際に単位表面積当たりのアミノ基導入量が制限され、アニオン源化合物に対して高い吸着能を有することができない。なお、この比表面積が $400m^2/g$  を上回る気相法シリカ微粉末は現状では商業生産されておらず、またこの比表面積があまり大きくても

アミノ基の導入量には自ずと限られるので、シリカの粒度はBET比表面積 $50\sim400\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$  のものが適当である。

また、本発明の表面改質シリカ微粉末は、好ましくは、気相法によって製造された微粉末(シリカフューム)である。湿式法で得たシリカは凝集粒子が大きく乾式下で粒子表面を均一にアミノシランで表面改質することが困難であり、この結果、アニオン源化合物に対する吸着量が低くなる。またインク受容層を形成したときに透明感が出ないので好ましくない。気相法の製造例としては、四塩化ケイ素を原料とした火炎加水分解法などが知られている。気相法によって製造されたシリカは、例えば、日本アエロジル社製品(商品名:Aerosil200、Aerosil200CF、Aerosil300、Aerosil300CF、Aerosil380、Aerosil380S)、キャボット社製品(商品名:トレオロシール)などがある。

10

15

20

25

気相法によって製造されたシリカ微粉末はその表面に水酸基が存在しており、アニオンに対する吸着性を有するもののその程度は低く、表面改質しないシリカ微粉末のアニオン源化合物に対する吸着量は数%~数十%程度である。そこで、本発明のシリカ微粉末は、好ましくはアミノ基含有処理剤によって表面処理し、表面処理しない原粉末の吸着量に対して150%以上の吸着量を示す水準まで表面改質したものである。

以上のように、本発明の表面改質シリカ微粉末は、好ましくはアミノ基含有処理剤によって表面処理したものであり、その窒素含有量が0.3%以上のものである。この窒素含有量が0.3%未満であると、ベンゼンスルホン酸ナトリウムに対する吸着能が低く、15%以上の吸着量を得られない。なお、表面改質処理によってシリカ表面に導入されるアミノ基の量は種々の条件から窒素含有量として概ね1%程度が限界であり、このときベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量は概ね60%程度である。

シリカ微粉末表面に導入されるアミノ基は1級アミン、2級アミン、3級

20

25

アミンまたは4級アンモニウム塩のいずれかを一つ以上持つものであれば良い。このようなアミノ基含有処理剤としては、1分子中にケイ素原子に直結した加水分解性基もしくはシラノール基を少なくとも1つと、炭素一ケイ素結合によりケイ素原子に結合したアミノ基を1個以上有する炭化水素基を少なくとも1つ有する有機ケイ素化合物が好ましい。このような有機ケイ素化合物を用いることにより、この加水分解性基やシラノール基が、その加水分解などによってシリカ微粉末表面のシラノール基と縮合反応を起こし、その生成化合物がシリカ微粉末表面に化学的に固定化される。つまり、アミノ基を有する有機ケイ素化合物がシリカ微粉末表面に固定化されることによって表面にアミノ基を有するシリカ微粉末が得られ、アミノ基のカチオン性によりアニオン性の化合物をシリカ表面に吸着させることができる。

このような有機ケイ素化合物として、例えば、以下の一般式[1]で示されるオルガノシランが好適である。

$$R1_n \cdot R2S i Y_{(3-n)} \cdots [1]$$

15 (式中、R1 は一価炭化水素基、R2 はアミノ基を1個以上有する炭化水素 基、Yは加水分解性基もしくは水酸基、nは0.1または2)

この加水分解性基等(Y)はシリカ微粉末表面のシラノール基等と結合し、アミノ基(R2)がシリカの表面に導入される。また、炭化水素基(R1)等は他の加水分解性基等と結合してシリカ表面に対して高い付着強度を有するようになる。

この有機ケイ素化合物として、具体的には、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシラン、オタクデシルジメチル(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウムクロライド

10

15

20

25

等を用いることができる。これらの処理剤は1種または2種以上を用いても良い。2種以上用いることにより、異なった反応性を有するアミノ基を表面に導入することができる。反応性の異なるアミノ基を導入することで、1種類のアミノ基含有表面処理剤で処理した場合よりも反応性に幅が広がり、より多くの種類のアニオン源化合物に対応することができる。

表面処理剤の使用量はシリカ微粉末100gに対して10 mmol(10mmol/100g)以上、好ましくは30mmol(30mmol/100g)以上が適当である。処理剤の使用量がこれより少ないと十分な表面改質効果が得られない。なお、このアミノ基含有シラン化合物のアミノ基と反応するシラノールはシリカ表面の単位面積当たりの個数がほぼ一定であり、また被覆されるアルキル基の立体障害のために導入されるアミノ基量は限られる。因みに、表面改質後の窒素量はシリカの比表面積が大きくても概ね1%程度である。

表面処理は乾式で行うのが好ましい。従来、水中でシリカを分散させながらアミノシランを滴下して表面処理する湿式法が知られているが(色材協会誌 55 [9] 630-636 頁,1986 年)、このような湿式処理では、気相法で製造したシリカを用いた場合、増粘性が極めて高いためにシリカを水中に高濃度で分散させることができず、均一に表面処理できない場合がある。また、湿式処理では表面処理後に乾燥する必要があるので処理工程が煩雑である。さらに、乾燥の際にシリカ粒子間で毛細管圧による凝集が起こり易く、解砕等を必要とする場合があり経済的ではない。なお、乾式処理でも疎水化剤を使用する処理方法では、表面処理されたシリカは疎水性を示すために水中に分散できず、水系材料からなるインク受容層には適さない。

本発明の表面改質シリカ微粉末は表面にアミノ基が結合しているので、B E T 比表面積が  $200\sim400\text{m}^2/\text{g}$  のものには概ね  $0.3\sim1.0\%$  の窒素を含有し、水性スラリーとしたときに低粘性スラリーとなる。例えば、p H  $3\sim6$  およびシリカ濃度  $15\sim30\%$  において、粘度 50mPa·s 以下、好ま

しくは $1\sim50\,\mathrm{mPa\cdot s}$  の流動性の高いシリカスラリーとなる。なお、窒素量が0.3%未満であると基準範囲のシリカスラリーの粘度が $50\,\mathrm{mPa\cdot s}$  よりも高くなり、流動性が低下する。

本発明の親水性表面改質シリカ微粉末は、印刷用紙の表面に塗布されるインク受容層がアルコール溶液のスラリー等の水系材料によって形成される場合、この水系材料に均一に分散することができるので良好なインク受容層を形成することができる。シリカが疎水性であるとこのような水系材料に対する分散性が悪く、好ましいインク受容層を形成することができない。

また、本発明の表面改質シリカ微粉体をアルコールなど混合してシリカス ラリーとすることによりインク受容層形成液を得ることができる。この溶液のシリカ濃度は3~30%が適当である。表面改質シリカ微粉末が3%より少なくと、これを添加した効果が乏しく、また30%を上回るとスラリーの粘性が高くなり、溶液を均一に塗布するのに適さない。このインク受容層を記録紙など印刷用紙等の表面に塗布することにより、インクジェット用とし て好適な印刷材料を得ることができる。

## 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を比較例と共に示す。なお、これらの例において、 アニオン源化合物の吸着量、親水性は次の方法によって測定した。これら実 施例1~6、および比較例1~8の結果を表1に示した。

### 吸着量の測定

20

ビーカーに p-トルエンスルホン酸ナトリウム水溶液(2.5mmol/L)を入れ、 撹拌しながらシリカ微粉末2g を秤量してこの水溶液に分散させる。これを 5分間撹拌した後にフィルター(孔径 0.45 µm)を装着したシリンジでこの液 を濾過し、濾過液をガラス製サンプル瓶にとり、メスピペットでこの1mlを 正確に採取し、メスフラスコに入れて純水で100mlに希釈する。次に、分

光光度計(日本分光社製品:V-570)を用い、純水で100%に調整した石英セル(10mm 容量)を使い、レファレンス側に純水、サンプル側に上記希釈液を入れて所定の液長(220.8nm)で透過率を測定し、以下の式(イ)によって吸着量を算出し、その百分率換算値をサンプルの吸着量とする。なお、ベンゼンスルホン酸ナトリウムについても以上と同様にしてその吸着量を求めることができる。p-トルエンスルホン酸ナトリウムに代えて、安息香酸ナトリウム、2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの吸着量を測定する場合には、安息香酸ナトリウムについては透過率の測定に224.0nmの液長を用い、次式(ロ)によって吸着量を求める。2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムについては透過率の測定に274.8nmの液長を用い、次式(ハ)によって吸着量を求める。なお、次式においてYは採取サンプル液中のp-トルエンスルホン酸ナトリウムなどの濃度(mmol/L)、Xは透過率(%)、Zはシリカへの吸着量(mmol/L)である。

(1) 
$$Y = -4.32 Ln(X) + 19.76$$
,  $Z = 2.5 - Y$ 

(D) 
$$Y = -5.42 Ln(X) + 24.86$$
,  $Z = 2.5 - Y$ 

$$(Y)$$
 Y=-9.06Ln(X)+41.76, Z=10-Y

## 親水性の評価

15

20

25

水に表面改質シリカが分散する状態によって評価する。具体的には、約2gの表面改質シリカをビーカー(300ml 容量)に入れ、純水約100mlを添加し、マグネチックスターラーで1分間撹拌してシリカ粉体が水中に浮遊するものを親水性粉末とする。

#### 窒素量の測定

試料を高温酸化し、生成したNOx をオゾンと反応させて励起状態とし、この励起状態から基底状態になるときに発生した光を全窒素分析装置(三菱化学社製品:TN-10)によって測定することにより窒素量を求めた。

## 実施例1

WO 01/21529



気相法により製造したBET比表面積200 $m^2/g$  のシリカ粉末 (Aerosi1200)100g をミキサーに入れ、窒素雰囲気下、撹拌しながら等重量のメタノールに溶解させた $N-\beta-(P$ ミノエチル) $-\gamma-P$ ミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製品: KBM603)20mmol/100g を滴下し、200Cで1時間加熱撹拌し、さらに揮発分を除去した後に冷却して表面改質シリカ微粉体を得た。このシリカ微粉末のp-トルエンスルホン酸ナトリウムの吸着量は22%であった。なお、表面処理前の吸着量は12%であり、従って、表面処理前に対して表面処理後の吸着量は183%であった。また、この表面改質シリカ粉末は親水性を示し、窒素量は0.50%%であった。

## 10 実施例 2

5

15

25

気相法により製造したBET比表面積  $380m^2/g$  のシリカ粉末 (Aerosil380S) 100g をミキサーに入れ、窒素雰囲気下、撹拌しながら等重量のメタノールに溶解させた  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製品: KBE903) 53mmol/100g を滴下し、200で1時間加熱撹拌し、

さらに揮発分を除去した後に冷却して表面改質シリカ粉末を得た。このシリカ粉末の安息香酸ナトリウムの吸着量は29%であった。なお、表面処理前の吸着量は15%であり、従って、表面処理前に対して表面処理後の吸着量は193%であった。また、この表面改質シリカ粉末は親水性を示し、窒素量は0.56%であった。

# 20 実施例3

気相法により製造したBET比表面積300m²/g のシリカ粉末 (Aerosil300)100g をミキサーに入れ、窒素雰囲気下、撹拌しながら等重量のメタノールに溶解させた $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製品: KBM903)30mmol/100g、および $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウュ-ニング・シリコ-ン社製品: SH6020)30mmol/100gを同時に滴下し、200℃で1時間加熱撹拌し、さらに揮発分を

除去した後に冷却して表面改質シリカ粉末を得た。このシリカ粉末の2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの吸着量は14%であった。なお、表面処理前の吸着量は8%であり、従って、表面処理前に対して表面処理後の吸着量は175%であった。このシリカ粉末は親水性を示した。

### 5 比較例1

10

気相法により製造したBET比表面積200m²/g のシリカ粉末 (Aerosi1200)100g をミキサーに入れ、窒素雰囲気下、撹拌しながら等重量のメタノールに溶解させた γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製品: KBM903)8 mmol/100g を滴下し、200℃で1時間加熱撹拌し、さらに揮発分を除去した後に冷却して表面改質シリカ粉末を得た。このシリカ粉末は親水性を示したが、p-トルエンスルホン酸ナトリウムの吸着量は15%であり、表面処理しない原粉末の吸着量8%に対して125%の吸着量であった。また窒素量は0.10%であった。

### 比較例2

気相法により製造したBET比表面積380m²/g のシリカ粉末 (Aerosil380S)100gをミキサーに入れ、窒素雰囲気下、撹拌しながら等重量のメタノールに溶解させた γ-アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製品: KBE903)8 mmol/100gを滴下し、200℃で1時間加熱撹拌し、さらに揮発分を除去した後に冷却して表面改質シリカ粉末を得た。このシリカ粉末は親水性を示したが、安息香酸ナトリウムの吸着量は19%であり、表面処理しない原粉末の吸着量15%に対して127%であった。また、窒素量は0.09%であった。

### 比較例3

25

気相法により製造したBET比表面積  $3 0 0 \text{ m}^2/\text{g}$  のシリカ粉末 (Aerosil300) 1 0 0 g をミキサーに入れ、窒素雰囲気下、撹拌しながら等重量のメタノールに溶解させた  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化

15

学社製品:KBM903) 4 mmol/100g、および $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピ ルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製品:SH6020)4mol/100gを 同時に滴下し、200℃で1時間加熱撹拌し、さらに揮発分を除去した後に 冷却して表面改質シリカ微粉体を得た。このシリカ粉末は親水性を示したが、 2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの吸着量は10%であり、表面処理し ない原粉末の吸着量8%に対して125%であった。また窒素量は0.0 8%であった。

### 実施例4

気相法により製造した比表面積(BET)380m²/g のシリカ粉末 (Aerosil380S) 100g をミキサーに入れ、窒素雰囲気下で撹拌しながら、こ 10 のシリカ微粉末にγ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン (東レーダウコーニング・シリコーン社製品:SH6020)を70mmol/100g 滴下し、200℃で 1時間加熱撹拌し、さらに揮発分を除去した後に冷却して表面改質シリカ微 粉体を得た。このシリカ微粉末のベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量は5 8%であった。なお、表面処理前の吸着量は19%であり、従って、表面処 理前に対して表面処理後の吸着量は305%であった。また、この表面改質 シリカは親水性を示し、その窒素量は0.95%であった。

#### 実施例 5

気相法により製造した比表面積(BET)200m²/gのシリカ粉末 (Aerosi1200CF) 1 0 0g を用い、r-アミノプロピルトリエトキシシラン(信 20 越化学社製品:KBE903)を32mmol/100g 用いたほかは実施例4と同様にして 表面改質シリカ微粉体を得た。このシリカ微粉末のベンゼンスルホン酸ナト リウム吸着量は17%であった。なお、表面処理前の吸着量は10%であり、 従って、表面処理前に対して表面処理後の吸着量は170%であった。また、 この表面改質シリカは親水性を示し、その窒素量は0.32%であった。 25

# 実施例 6

### 10 比較例 4

15

#### 比較例5

比表面積(BET) 200m²/g の気相法シリカ粉末(Aerosil 200CF) 100gに 対する  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製品: KBE903)の滴下量を28mmol/100g としたほかは実施例5と同様にして表面改質シリカ微粉体を得た。このシリカ微粉末のベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量は11%であり、表面処理しない原粉末の吸着量10%に対して110%であった。また、この表面改質シリカは親水性を示し、その窒素量は0.18%で あった。

#### 比較例6

比表面積(BET)  $300 \, \text{m}^2/\text{g}$  の気相法シリカ粉末(Aerosil 300)  $100 \, \text{g}$  に対するアミノシランの滴下量を、r-アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製品:KBE903)  $12 \, \text{mmol/100g}$ 、およびr-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン(東 $\nu$ - $\ell$ )  $\nu$ - $\ell$ 03-こ $\nu$ 0 ・シリコ-ン社製品:SH6020)  $12 \, \text{mmol/100g}$  としたほかは実施例 6 と同様にして表面改質シリカ微粉体を得た。このシリカ微粉末のベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量は12%であであり、表面処理しない原粉末の吸着量15%に対して80%であった。また、この表面改質シリカは親水性を示し、その窒素量は0.23%であった。

## 比較例7

5

10 比表面積(BET) 2 0 0 m²/g の気相法シリカ粉末 (Aerosi1200CF)を100g 用い、これに滴下するアミノシランを、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製品:KBE903) 3 0 mmol/100g およびヘキサメチルジシラザン5 mmol/100g としたほかは実施例5と同様にして表面改質シリカ微粉体を調製した。この表面改質シリカは疎水性を示し、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量は測定できなかった。このシリカ微粉末の窒素量は0.22%であった。

# 比較例8

比表面積(BET) 1 5 0 m²/g の気相法シリカ粉末(Aerosil 150)を1 0 0 g 用い、これに滴下するアミノシランの量を、  $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(東レータ'ウコ-ニンク'・シリコ-ン社製品:SH6020)40 mmol/100gとしたほかは実施例4と同様にして表面改質シリカ微粉末を得た。このシリカ微粉末ベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量は10%であり、表面処理しない原粉末の吸着量8%に対して125%であった。また、この表面改質シリカは親水性を示し、その窒素量は0.12%であった。

# 25 <u>実施例7</u>

実施例4で調製した表面改質シリカ微粉末25部を用い、これをポリビニ

ルアルコール (クラレ社製品: PVA220) 1 0 部、水 7 0 部、酢酸 5 部の溶液中に湿式ジェットミルで分散してシリカスラリー溶液を調製した。この溶液の pH は 4.5 を示した。また粘度は、湿度 2 2 C および剪断速度  $0.15 \sim 100$  /sec で、 $1 \sim 15$  mPa·s であった。このシリカスラリー溶液について、シリカ濃度 13%、ポリビニルアルコール濃度 10%になるように水とポリビニルアルコールを加え、ホモジナイザーで分散してインク受容層形成液を製造した。この形成液をバーコーター法によりインクジェット用ノンコート紙(三菱製紙社製品: IJ-L)に乾燥後の膜厚が 8  $\mu$ m になるように塗布した。この用紙にカラーインクジェットプリンター (4\*)ン社製品: BJF-600)を使って印字を行ったところ、塗膜の割れもなく、またインクの滲みも無かった。

# 比較例9

5

10

15

比較例4で調製した表面改質シリカ部粉末25部を用いた他は実施例7と同様にしてシリカスラリー溶液を調製した。この溶液のpHは3.9を示し、また粘度は、実施例7と同様の方法で測定したところ40~160ma·sであった。更に、このスラリーに、シリカ濃度13%、ポリビニルアルコール濃度10%になるように水とポリビニルアルコールを加え、ホモジナイザーで分散してインク受容層形成液を製造した。この形成液を実施例4と同様に塗布した用紙について実施例7と同様の印字試験を行ったところ、塗膜の割れはなかったが、インキの滲みが観察された。

表1

-	シニカ	表面処理剤			加加州	十二年四十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二	日本川	日井町
Š.	比表面積	種類		トアニオン源行合物	の原治国	大学型に対している。		至米国
中格區 1	006		A 8	1 d 2 d 2 d 2 d 2 d 2 d 2 d 2 d 2 d 2 d	(1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	~/次旧事	3	9
XUED'I I	7007	バーム しょくエババ アーブミノ ロこ バイジストインジン	07.	p-t///////版/ Wa	22	12	183	0.50
実施例2	380	ァーアシブロピルリメトキシシシ	53	安息香酸Na	29	15	193	0.56
実施例3	300	ィーアミノプ ロピ ルトリメ トキジジン ィー(2ーアミノエチル)アミノブ ロピ ルトリメトキジラン	06 08 08	2-ナフタレンスルはン酸 Na	14	<b>∞</b>	175	0.92
比較例 1	200	ァーバブ 叱 ルリメトキジジ	∞	p-l/L/J/l/小酸 Na	15	12	125	0.10
比較例2	380	ァーバア。此いエトキジジ	∞	安息香酸 Na	19	15	127	60:0
比較例3	300	アーアミノブ ロピ ルトリメ トキシ・テン アー(2ーアミノエチル)アミノブ ロピ ルトリメトキシ・テン	4 4	2-ナフタレンスルボン酸 Na	10	œ	125	0.08
実施例4	380	アー(2-アミノエチル)アミノプ ロピ ルトリメトキシシラン	70	ハゼンがが酸Na	58	19	305	0.95
実施例5	200	アーアシナプログルリエトキシウン	32	インゲンAIはY酸Na	17	10	170	0.32
実施列6	300	アーアミノブ ロピ ルトリエ トキシ・ラン アー(2-アミノエチル)アミノブ ロピ ルトリメトキシシラン	ន ន	ベンゲンスルが酸Na	38	15	253	0.68
比較例4	380	アー(2-アミノエチル) アミノブ ロピ ルトリメトキシシラン	28	ベゼンが砂酸Na	13	19	89	0.28
比較例5	200	アーアミノプ・만・ルリエトキシシン	83	インゲンルが酸Na	11	10	110	0.18
比較例 6	300	アーアシノプ ロピ ルトリエ トキシシラン アー(2ーアミノエチル)アミノプ ロピ ルトリメトキシシラン	12 21	ペンピンスルホン酸Na	12	15	08	0.23
比較例7	200	ィー?/プ �ビル川エトキシシシ ヘキサメチルジシラザン	30 5	ペンピンスルホン酸 Na	1	10	1	0.22
九較例8	150	沙玑	40	インゲンスは小酸 Na	10	80	125	0.12
計台(ま)	1年日代世代十十二(大)	71、11、11日日日日日十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十	Arr words A.	La 1 La Later state (Carlotte )	1			

(注)比表面積はBET(m²/g)値、表面処理剤の量は(mmol/100g)、処理扮末および未処理原粉の吸着量は% 吸着量の比は表面処理前の原物吸着量に対する表面処理後の吸着量の比(%)

# 〔産業上の利用可能性〕

本発明の表面改質シリカ微粉末は印刷材の配合材料として優れた効果を有し、インク受容層に配合して使用した場合にインクの滲みや塗膜の割れ等を生じることがなく、優れた印刷効果を得ることができる。特にインクジェットによる印刷においてインクの滲みがなく、印刷の明瞭性およびインクの定着性が良い。